7 ДП ЭТТ.ЭС

## ФОТОЛИЗ АЗИДА СВИНЦА В КОНТАКТЕ С ОКСИДОМ МЕДИ (I)

Э.П. Суровой, Л.Н. Бугерко, С.В. Расматова

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет» E-mail: epsur@kemsu.ru

Установлено, что наряду с уменьшением скорости фотолиза и фототока в области собственного поглощения азида свинца, добавка оксида меди расширяет область спектральной чувствительности, а предварительная обработка светом ( $\lambda$ =365 нм) увеличивает скорость фотолиза. В результате анализа результатов измерений вольтамперных характеристик, контактной разности потенциалов, контактной фото-ЭДС построена диаграмма энергетических зон и предложена модель фотолиза систем PbN<sub>6</sub>(Aм)-Cu<sub>2</sub>O, включающая стадии генерации, рекомбинации, перераспределения неравновесных носителей в контактном поле, формирование микрогетерогенных систем PbN<sub>6</sub>(Aм)-Pb (продукт фотолиза), а также образование конечных продуктов фотолиза.

Интенсивное развитие исследований гетерогенных систем светочувствительная соль — металл (полупроводник) с середины 70-х годов прошлого столетия стимулируется стремлением научного сообщества к разработке методов и средств более рационального использования тех ресурсов, которые еще остались на нашей планете [1, 2]. В качестве основных, можно выделить две основные причины интереса к исследованиям в указанной области. Во-первых, для обеспечения многих процессов используется свет солнечного диапазона, а в некоторых практически важных фотостимулированных реакциях утилизация подведенной энергии достигает нескольких десятков процентов. Во-вторых, важными прикладными направлениями исследований являются: разработка принципиально новых материалов для создания терморегулирующих и теплоотражающих покрытий, позволяющих экономить до 70 % тепловой энергии, пигментов в красящих составах, элементов полупроводниковых устройств и др., для записи, хранения и преобразования информации передаваемой тепловым, оптическим, механическим и другим путем [1-7].

Изучение темновых и фотопроцессов в гетеросистемах на основе азида свинца [3, 8–12], один из компонентов которых — азид свинца, сочетая достоинства модельных соединений (имеет относительно несложный состав и структуру, простой состав конечных продуктов фоторазложения, обладает достаточной фоточувствительностью и значительным внутренним фотоэффектом), используется в технике — актуально как в научном, так и практическом отношении.

В настоящем сообщении приведены результаты работы, направленной на исследование влияния добавки оксида меди (1) на кинетические и спектральные закономерности фотолиза азида свинца при давлении  $1\cdot 10^{-5}$  Па и на выяснение причин, вызывающих наблюдаемые изменения добавкой  $Cu_2O$  фотохимической и фотоэлектрической чувствительности азида свинца.

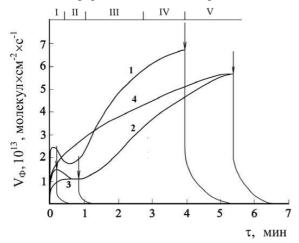
## Объекты и методы исследования

Азид свинца (марки  $A_{M}$ ) —  $PbN_{6}(A_{M})$  синтезировали методом двухструйной кристаллизации медленным (в течение 60 мин) сливанием «струя в струю» водных 0,2н растворов дважды перекристаллизованного технического азида натрия и нитрата свинца (квалификации х.ч.) при рН 3. Образцы для исследований готовили тщательным перемешиванием (в сухом состоянии и в этиловом спирте) соответствующих навесок азида свинца и оксида меди (1) с последующей сушкой и прессованием при давлении 4·10<sup>3</sup> кг·см<sup>-2</sup> таблеток диаметром 1 см. Кроме того, оксид меди (1) наносили методом термического испарения при давлении  $1\cdot 10^{-3}$  Па), используя вакуумный универсальный пост ВУП-5М, на освещаемую поверхность таблеток  $PbN_6(Am)$ . При сопоставлении результатов и построении кривых спектрального распределения скорости фотолиза  $(V_{\phi})$ , фототока  $(i_{\scriptscriptstyle 0})$  и фото-ЭДС  $(U_{\scriptscriptstyle 0})$  пропускание света через Cu<sub>2</sub>O учитывалось. Измерения  $V_{\phi}$ ,  $i_{\phi}$  и  $U_{\phi}$  образцов осуществляли при давлении ~10<sup>-5</sup> Па. В качестве датчика при измерении  $V_{\scriptscriptstyle \Phi}$  использовали лампу РМО-4С омегатронного масс-спектрометра ИП-

ДО-1, настроенного на частоту регистрации молекулярного азота [13]. Измерения  $i_{\scriptscriptstyle b}$  и  $U_{\scriptscriptstyle b}$  проводили на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30 [12]. Спектры диффузного отражения (ДО) до и после облучения образцов измеряли при давлении ~10-4 Па, используя устройство [14], на спектрофотометре СФ-4А с приставкой ПДО-1 и при давлении 101,3 кПа на спектрофотометре Specord-M40 с приставкой на отражение 8°/d [15]. В качестве источников излучения применяли ртутную (ДРТ-250) и ксеноновую (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра использовали монохроматоры МДР-2 и SPM-2, светофильтры. Актинометрию источников света проводили при помощи радиационного термоэлемента РТ-0589. Контактную разность потенциалов  $PbN_6(Am)$ ,  $Cu_7O$  и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [9]. Топографию твердофазных продуктов фотолиза  $PbN_6(Am)$  и  $PbN_6(Am)$ — $Cu_2O$  изучали с помощью метода угольных реплик с извлечением на просвечивающем микроскопе УЭМВ-1000.

## Результаты и обсуждение

В результате сопоставления кинетических кривых  $V_{\Phi}$  (рис. 1), измеренных при воздействии на образцы  $PbN_6$  (Ам) и  $PbN_6$ (Ам)— $Cu_2O$  света из области собственного поглощения азида свинца, было установлено, что создание систем, наряду с уменьшением добавкой  $Cu_2O$   $V_{\Phi}$   $PbN_6$ (Ам), не приводит к изменению формы кинетических кривых.



**Рис. 1.** Кинетические кривые скорости фотолиза  $PbN_6(AM)$  (1), систем  $PbN_6(AM) - Cu_2O$  (2-4) до (1,2) и после прерывания света для систем  $PbN_6(AM) - Cu_2O$  на II (3), IV (4) участках.  $I=2\cdot 10^{15}$  квант $\cdot$ см $^{-2}\cdot$ с $^{-1}$ ,  $\lambda$ =365 нм. Стрелками обозначены моменты прерывания света

В полях интенсивного облучения ( $I>1\cdot10^{14}$  квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) систем PbN<sub>6</sub>(Aм)—Cu<sub>2</sub>O проявляются характерные для индивидуального азида свинца [13] участки: I — нестационарный, II — стационарный, III — возрастания, IV — насыщения. Снижение интенсивности падающего света ( $I<1\cdot10^{14}$  квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) приводит к уменьшению  $V_{\phi}$ , а также к увеличению продолжительности участков

кинетических кривых  $V_{\phi}$ . При больших концентрациях добавок (более 30 %) имеет место затемнение (экранирование) части поверхности азида свинца. Продолжительное (более одного месяца) хранение исследуемых систем в «атмосферных» условиях, предварительные тепловая и световая обработки, а также обработка азида свинца (до создания систем) в восстановительной среде уменьшают (вплоть до полного исчезновения) начальный максимум на кинетических кривых  $V_{\scriptscriptstyle \Phi}$ . В качестве примера на рис. 1 (кривые 2-4) приведены результаты исследований влияния предварительной обработки образцов  $PbN_6(Am)$ — $Cu_2O$  светом из области собственного поглощения азида свинца. Видно (рис. 1, кривая 3), что повторное (после прерывания света на II участке) облучение образцов не приводит к заметному изменению значений  $V_{\scriptscriptstyle \Phi}$  на II, III и IV участках кинетических кривых  $V_{\phi}$ . После предварительной световой обработки образцов до IV участка  $V_{\scriptscriptstyle \Phi}$  монотонно возрастает до постоянного значения и соответствует значениям  $V_{\scriptscriptstyle \Phi}$  на участке IV не обработанных светом образцов (рис. 1, кривая 4). Более продолжительное освещение образцов приводит к снижению  $V_{\phi}$ . В результате электронно-микроскопических и спектрофотометрических исследований было установлено, что наблюдаемое уменьшение  $V_{\phi}$  связано с затенением поверхности образцов металлом (продуктом фотолиза) и, как следствие, с уменьшением числа поглощенных системой квантов света [13]. Последующая обработка предварительно экспонированных систем в окислительной среде, хранение в «атмосферных» условиях и при давлении 1·10-1 Па в течение одного месяца приводит к частичному восстановлению формы кинетических кривых  $V_{\scriptscriptstyle \Phi}$ .

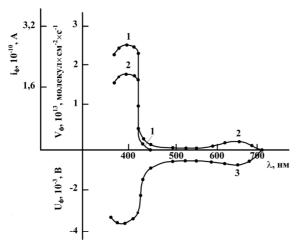
После прекращения экспонирования образцов на разных участках кинетических кривых  $V_{\scriptscriptstyle \Phi}$  наблюдается участок (V) постгазовыделения (рис. 1). Видно, что кривые постгазовыделения состоят из двух участков – "быстрого" и "медленного". С увеличением времени экспонирования и интенсивности падающего света продолжительность постгазовыделения возрастает за счет увеличения временного интервала «медленной» составляющей, а с понижением температуры участок постгазовыделения сокращается за счет уменьшения временного интервала «медленной» составляющей. Установлено, что при 293 К анаморфозы постгазовыделения для  $PbN_6(A_M)$ — $Cu_2O$ , построенные в координатах  $\ln C_{N} = f(\tau)$ , независимо от времени предварительного экспонирования, интенсивности падающего света – линейны. В табл. 1 приведены константы скорости (k) процесса ответственного за постгазовыделение рассчитанные по кинетическим кривым после прерывания освещения на I, II и IV участках кинетической кривой  $V_{\scriptscriptstyle \Phi}$  исследуемых образцов.

На рис. 2 приведены спектральные распределения  $V_{\phi}$  систем  $PbN_{6}(Am)$ — $Cu_{2}O$  при облучении их светом равной интенсивности при 293 K, построенные по стационарным участкам (II) кинетических кривых  $V_{\phi}$ . Видно, что создание систем

 $PbN_6(Am)$ — $Cu_2O$ , наряду с уменьшением  $V_{\phi}$  в собственной области поглощения PbN<sub>6</sub>(Aм), приводит к появлению заметного фоторазложения в длинноволновой области спектра, соответствующей области поглощения и фотоэлектрической чувствительности Cu<sub>2</sub>O. Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения добавкой  $\mathrm{Cu}_2\mathrm{O}\ V_{\scriptscriptstyle \Phi}$ PbN<sub>6</sub>(Ам) был выполнен комплекс измерений вольт-амперных характеристик (BAX),  $i_{\scriptscriptstyle \Phi}$  и  $U_{\scriptscriptstyle \Phi}$ . В результате измерений ВАХ в диапазоне внешних напряжений –3...+3 В было установлено, что эффект «выпрямления» отсутствует. В спектральных областях, отвечающих областям поглощения и фотоэлектрической чувствительности контактирующих партнеров, были обнаружены заметные  $i_{\scriptscriptstyle \Phi}$  и  $U_{\scriptscriptstyle \Phi}$ (рис. 2). Видно, что кривые спектрального распределения  $U_{\phi}$ ,  $V_{\phi}$  и  $i_{\phi}$  коррелируют, а знак  $U_{\phi}$  отрицательный со стороны  $PbN_6(A_M)$ .

**Таблица 1.** Константы скорости  $(k, c^{-1})$  процесса ответственного за постгазовыделение (участок V) после прерывания света на I, II и IV участках кинетической кривой  $V_{\Phi}$ 

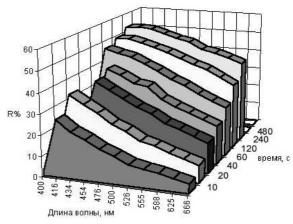
Образец	I		IV
PbN <sub>6</sub> (A <sub>M</sub> )-Cu <sub>2</sub> O	(4,40±0,05)·10 <sup>-2</sup>	(4,20±0,02)·10 <sup>-2</sup>	(2,40±0,02)·10 <sup>-3</sup>



**Рис. 2.** Спектральные распределения скорости фотолиза (1, 2), фототока (1, 2) и фото-ЭДС (3)  $PbN_6(AM)$  (1), систем  $PbN_6(AM) - Cu_2O$  (2,3). I=3,17·10<sup>15</sup> квант-см<sup>-2</sup>· $C^{-1}$ 

Закономерности формирования твёрдофазного продукта фотолиза систем  $PbN_6(Am)$ — $Cu_2O$  изучали путем измерения ДО образцов до, в процессе и после обработки их светом из области собственного поглощения азида свинца в интервале интенсивностей падающего света  $7,95\cdot10^{14}...5,56\cdot10^{15}$  квант см $^{-2}\cdot c^{-1}$ . Длинноволновый край ДО  $PbN_6(Am)$  [13] и  $PbN_6(Am)$ — $Cu_2O$  составляет  $\lambda$ =400 нм (рис. 3). При временах облучения, соответствующих реализации I и II участков на кинетических кривых  $V_{\phi}$  наряду с уменьшением ДО в диапазоне 400...800 нм на спектральных кривых ДО появляется максимум при  $\lambda$ =400...450 нм. Дальнейшее увеличение времени световой обработки (до участка IV) приводит к уширению полосы и смещению максимума в длинноволно-

вую область спектра. Хранение облученных образцов в течение 24 ч при 293 К и P=101,3 кПа приводит к частичному восстановлению ДО образцов в области λ≥400 нм. Были сопоставлены кинетические кривые зависимостей изменения концентрации фотолитического металла ( $C_{Me}$ ), рассчитанные по результатам измерений  $V_{\scriptscriptstyle \Phi}$  при различных интенсивностях падающего света, со значениями площадей (S), соответствующих изменению ДО систем  $PbN_6(Am)$ — $Cu_2O$  в процессе облучения. Установленное совпадение зависимостей, а также результаты представленные в [13] свидетельствуют о том, что наблюдаемые в результате облучения образцов изменения на спектральных кривых ДО систем  $PbN_6(Am)$ — $Cu_2O$  обусловлены образованием свинца (продукта фотолиза азида свинца). Причем, твердофазный (свинец) и газообразный (азот) продукты фотолиза систем  $PbN_6(Am)$ — $Cu_2O$  образуются в стехиометрическом соотношении, в основном на поверхности образцов. В табл. 2 приведены константы  $V_{\phi}$  PbN<sub>6</sub>(Am) и систем PbN<sub>6</sub>(Aм)—Cd, оцененные по тангенсу угла наклона зависимостей  $\ln S = f(\tau)$ ,  $\ln C_{Me} = f(\tau)$ . Из табл. 2 следует, что константы  $V_{\phi}$  азида свинца и систем PbN<sub>6</sub>(Ам)−Сd практически совпадают.



**Рис. 3.** Изменение отражательной способности систем  $PbN_6(Am)$ −Си $_2$ О в зависимости от времени облучения светом: 1) 10, 2) 20, 3) 40, 4) 60, 5) 120, 6) 240, 7) 480 с.  $\lambda$ =365 нм, I=3,17·10<sup>15</sup> квант·см<sup>-2</sup>·C<sup>-1</sup>

**Таблица 2.** Константы скорости фотолиза, рассчитанные по кинетическим кривым скорости фотолиза  $(k_{\rm hp})$  и спектрам диффузного отражения  $(k_{\rm hp})$ ,  $I=3,17\cdot10^{\rm ls}$  квант-см $^{\rm -2}\cdot{\rm C}^{\rm -1}$ 

Образец	k₁φ, c⁻¹	<i>k</i> <sub>1ДО</sub> , с⁻¹
PbN <sub>6</sub> (Aм)	(5,90±0,47)·10 <sup>-2</sup>	(5,80±0,48)·10 <sup>-2</sup>
PbN <sub>6</sub> (Am)-Cu <sub>2</sub> O	(5,80±0,50)·10 <sup>-2</sup>	(5,30±0,48)·10 <sup>-2</sup>

Представленные в настоящей работе и ранее [4-10] результаты свидетельствуют о контактной, фотоэлектрической природе наблюдаемых эффектов изменения добавкой  $\mathrm{Cu_2O}\ V_{\phi}$  азида свинца в разных спектральных областях. Это, прежде всего, следует из установленных экспериментальных фактов:

• корреляции кривых спектрального распределения  $V_{\phi}, i_{\phi}$  и  $U_{\phi};$ 

- корреляции кривых спектрального распределения  $V_{\phi}$ ,  $i_{\phi}$  и  $U_{\phi}$  со спектрами поглощения и кривыми спектрального распределения  $i_{\phi}$  PbN<sub>6</sub>(Am) и Cu<sub>2</sub>O;
- формирование  $U_{\phi}$  прямо свидетельствует о разделении неравновесных носителей заряда на контакте при освещении.

Фотохимические проявления фотоэлектрических процессов в системах  $PbN_6(Am)$ — $Cu_2O$  могут быть вызваны перераспределением под действием контактного поля электрон — дырочных пар, генерированных светом в области пространственного заряда (ОПЗ) контактирующих партнеров, которое приводит к тому, что добавка  $Cu_2O$  может проявить себя донором или акцептором неравновесных носителей заряда по отношению к азиду свинца. Согласно соотношениям термоэлектронных работ выхода контактирующих партнеров (табл. 3) [9], следовало ожидать эффектов «выпрямления» на ВАХ, а также одинакового по всему спектру, но различного (в зависимости от условий проведения эксперимента) знака  $U_{\Phi}$ .

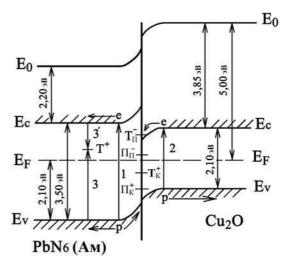
**Таблица 3.** Контактная разность потенциалов (В) между  $PbN_{\epsilon}(Am)$ ,  $Cu_2O$  и относительным платиновым электродом при 293 К

Препарат	<i>P</i> =1·10⁵ Па	<i>P</i> =1·10⁻⁵ Па
PbN <sub>6</sub> (Aм)	+0,28	+0,46
Cu <sub>2</sub> O	+0,31	+0,20

Однако, как показали исследования, независимо от соотношений термоэлектронных работ выхода контактирующих партнеров на ВАХ отсутствуют заметные эффекты «выпрямления», а знак  $U_{\scriptscriptstyle \Phi}$  со стороны РbN<sub>6</sub>(Ам) измеренный в атмосферных условиях и в вакууме для систем PbN<sub>6</sub>(Aм)-Сu<sub>2</sub>O отрицательный (рис. 2). Отмеченные факты, а также результаты измерений контактной разности потенциалов (табл. 3) [9], конденсаторной фото-ЭДС [11],  $V_{\phi}$ ,  $i_{\phi}$  и  $U_{\phi}$  систем PbN<sub>6</sub>(Ам)—металл (продукт фотолиза) [13] свидетельствуют о значительной концентрации и решающей роли собственных поверхностных электронных состояний  $(T_{\Pi}^{-}, T_{K}^{+})$  у азида свинца и поверхностных электронных состояний контакта ( $\Pi_{\Pi}^{-}$ ,  $\Pi_{K}^{+}$ ) азида свинца с оксидом меди (1) в процессах перераспределения носителей заряда на контактах в темноте и при их облучении. При создании контактов PbN<sub>6</sub>(Aм) с Cu<sub>2</sub>O происходит процесс обмена равновесными носителями зарядов до тех пор, пока в системах не установится термодинамическое равновесие. Характер приповерхностных изгибов зон у РbN<sub>6</sub>(Ам) и контактирующего с ним Си<sub>2</sub>О, определяющий вид донорно-акцепторных воздействий полупроводника на фотолиз  $PbN_6(A_M)$ , приведен на рис. 4.

При воздействии на системы  $PbN_6(Am)$ — $Cu_2O$  света из области собственного поглощения азида свинца имеет место интенсивная генерация электрон-дырочных пар в азиде свинца и полупроводнике (рис. 4, переходы 1, 2).

$$N_3^- \rightarrow p+e$$



**Рис. 4.** Диаграмма энергетических зон системы  $PbN_6(AM)^-Cu_2O$ .  $E_V - уровень потолка валентной зоны, <math>E_C - уровень$  дна зоны проводимости,  $E_F - уровень$  Ферми,  $E_O - уровень вакуума, <math>T^* -$  центр рекомбинации

Так как квантовый выход фотолиза систем  $PbN_6(Am)-Cu_2O$  при экспозиции  $\tau \le 60$  с 0,002...0,010, то часть генерированных носителей заряда рекомбинирует (рис. 4, переходы 3)

$$T^++e \rightarrow T^0+p \rightarrow T^+,$$

где  $T^+$  — центр рекомбинации. Генерируемые в ОПЗ азида свинца и оксида меди (1) пары неравновесных носителей заряда перераспределяются в контактном поле, сформированном из-за несоответствия работ выхода контактирующих партнеров (табл. 3), наличия  $T_\Pi^-$ ,  $T_K^+$  и  $\Pi_\Pi^-$ ,  $\Pi_K^+$ . Неравновесные дырки из валентной зоны азида свинца и неравновесные электроны из зоны проводимости  $Cu_2O$  переходят на уровни  $T_\Pi^-$ ,  $T_K^+$ .

Осевшие на уровнях  $\Pi_{\Pi}^-$ ,  $\Pi_{K}^+$  электроны и дырки могут рекомбинировать или обмениваться с близлежащими зонами полупроводника и азида свинца.

При экспонировании систем PbN<sub>6</sub>(Aм)-Cu<sub>2</sub>O светом из области поглощения Си<sub>2</sub>О имеет место интенсивная генерация электрон – дырочных пар в полупроводнике (рис. 4, переход 2). Генерированные в ОПЗ Cu<sub>2</sub>O неравновесные носители заряда перераспределяются в контактном поле с переходом электронов из зоны проводимости полупроводника на уровни  $T_{\Pi}^{-}$ ,  $T_{K}^{+}$  и  $\Pi_{\Pi}^{-}$ ,  $\Pi_{K}^{+}$ . Реализуемый знак  $U_{\scriptscriptstyle \Phi}$  (рис. 2) со стороны азида свинца для систем  $PbN_6(Am)$ — $Cu_2O$  свидетельствует о возможности осуществления рассматриваемых переходов. Одновременно с отмеченными переходами, которые приводят к формированию  $U_{\scriptscriptstyle \varphi}$  (и смещению энергетических уровней у контактирующих партнеров) имеют место потоки равновесных носителей заряда. В итоге, концентрация дырок в ОПЗ азида свинца (в контакте с Си<sub>2</sub>О) будет изменяться по сравнению с концентрацией их в индивидуальном азиде. Результирующее изменение концентрации дырок в ОПЗ азида свинца приведет к соответствующему понижению  $i_{\phi}$  и  $V_{\phi}$  в собственной области поглощения азида (рис. 1, 2) и появлению  $i_{\phi}$  и фотолиза в длинноволновой области спектра (рис. 2), соответствующей области поглощения и фотоэлектрической чувствительности  $\mathrm{Cu}_2\mathrm{O}$ , по принимаемым для фотолиза азидов тяжелых металлов реакциям образования азота:

$$p+V_{\text{K}}^-{\to}V_{\text{K}}^0+p{\to}V_{\text{K}}^+{\to}3N_2+2V_{\text{A}}^++V_{\text{K}}^-,$$
где  $V_{\text{K}}^-$  и  $V_{\text{A}}^+-$  катионная и анионная вакансии.

Мы полагаем, что  $T_{\Pi}^-$ ,  $T_{K}^+$  азида свинца и  $\Pi_{\Pi}^-$ ,  $\Pi_{K}^+$  являются центрами формирования фотолитического металла с участием подвижных анионных вакансий (азид свинца разупорядочен по Шоттки [16])

$$T_K^0 + 2Va^+ \rightarrow (T_K^2Va)^{2+} + 2e \rightarrow ... \rightarrow (T_KPb_n)^0,$$
  
 $\Pi_K^0 + 2Va^+ \rightarrow (\Pi_K^2Va)^{2+} + 2e \rightarrow ... \rightarrow (\Pi_KPb_n)^0.$ 

Наблюдаемое уменьшение  $V_{\scriptscriptstyle \Phi}$  на начальном участке кинетической кривой в процессе и после предварительного экспонирования (рис. 1) подтверждает необратимый расход поверхностных центров. В процессе роста частиц фотолитического металла формируются микрогетерогенные системы азид свинца – свинец (продукт фотолиза) [13]. При воздействии на них света из области собственного поглощения азида свинца генерированные в ОПЗ азида свинца пары носителей перераспределяются в контактном поле, сформированном из-за несоответствия между термоэлектронными работами выхода азида свинца и фотолитического свинца, с переходом неравновесных дырок валентной зоны PbN<sub>6</sub>(Ам) в свинец. Одновременно имеет место фотоэмиссия электронов из свинца в зону проводимости азида свинца. Эти процессы могут стимулировать диффузию анионных вакансий к растущим частицам

$$(T_{K}Pb_{n})^{0}+2Va+\rightarrow (T_{K}Pb_{n}2Va)^{2+}+2e\rightarrow (T_{K}Pb_{n+1})^{0}$$
  
 $(\Pi_{K}Pb_{n})^{0}+2Va+\rightarrow (\Pi_{K}Pb_{n}2Va)^{2+}+2e\rightarrow (\Pi_{K}Pb_{n+1})^{0}$ 

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. Сенсибилизированный фотоэффект. М.: Наука, 1980. 384 с.
- Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П., Минько В.И., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл – полупроводник. – Киев: Наукова думка, 1992. – 240 с.
- Robbilard J.J. Possible use of certain metallic azides for the development of dry photographic process // J. Photog. Science. 1971. V. 19. P. 25–37.
- 4. Суровой Э.П.,Сирик С.М., Бугерко Л.Н. Фотолиз гетеросистем  $AgN_3(A)$  металл // Химическая физика. 2000. Т. 19. № 8. С. 22—25.
- Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. Кинетика фотолиза гетеросистем азида серебра с теллуридом кадмия и оксидом меди (I) // Журнал физической химии. – 2000. – Т. 74. – № 5. – С. 927–933.
- Суровой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. Фотолиз гетеросистем азид таллия – металл // Химическая физика. – 2001. – Т. 20. – № 12. – С. 15–22.

Мы полагаем, что при фотолизе гетеросистем  $PbN_6(Am)$ — $Cu_2O$  (также как и для  $PbN_6(Am)$  [13]) имеет место увеличение не только размеров, но и числа частиц фотолитического свинца [12]. В итоге будут расти концентрация дырок в ОПЗ азида свинца и  $V_{\pm}$  (рис. 1, участок III). В процессе фотолиза граница раздела контактов PbN<sub>6</sub>(Ам)—Си<sub>2</sub>О покрывается слоем фотолитического свинца и при больших степенях превращения фотохимические процессы в системах  $PbN_6(A_M)$ — $Cu_2O$  будут в значительной степени определятся фотоэлектрическими процессами на границе азид — свинец (продукт фотолиза) — полупроводник. Для определения лимитирующей стадии процесса роста частиц фотолитического свинца оценили время, в течение которого подвижная анионная вакансия нейтрализует электрон или диффундирует к нейтральному центру. Время релаксации по механизму дрейфа равно максвелловскому времени релаксации [17]

$$\tau_i = \varepsilon/4\pi\sigma$$
,

где  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость ( $\varepsilon_{\text{PbN}_s}$ =6),  $\sigma$  — удельная проводимость при 293 K ( $\sigma_{\text{PbN}_s}$   $\approx 1 \cdot 10^{-12}$  Ом $^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ),  $\tau_i$ =0,4 с. Константа скорости фотолиза при этом составит  $k^1$ =2,5 с $^{-1}$ .

Время релаксации при диффузионном протекании процесса может быть оценено [17]

$$\tau_{\partial} = e^2/\sigma k_b a T$$
,

где e — заряд электрона; a — постоянная решетки ( $a_{\text{PbN}_b}$ = $8\cdot10^{-10}$  см); T=293 K,  $k_b$  — постоянная Больцмана. При 293 K  $\tau_{\vartheta}$ =80 с. Константа скорости фотолиза ( $k^{\text{II}}$ ) при этом составляет  $k^{\text{II}} \approx 1,25\cdot10^{-2}$  с $^{-1}$ .

Удовлетворительное совпадение констант скорости фотолиза (табл. 2) с  $k^{\text{II}}$  дает основание полагать, что лимитирующей стадией процесса фотолиза PbN<sub>6</sub>(Aм)—Cu<sub>2</sub>O является диффузия анионных вакансий к нейтральному центру.

Работа поддержана грантом Президента Р $\Phi$  для поддержки ведущих научных школ НШ — 20.2003.3.

- 7. Власов А.П., Суровой Э.П. Фотоэлектрическая чувствительность гетеросистем азид таллия алюминий в поле излучения // Журнал физической химии. 1991. Т. 65. № 6. С. 1465—1469.
- Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. Фотолиз гетеросистем «азид свинца – кадмий» // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 2. – С. 95–99.
- Суровой Э.П., Титов И.В., Бугерко Л.Н. Контактная разность потенциалов для азидов свинца, серебра и таллия // Известия Томского политехнического университета. — 2005. — Т. 308. — № 2. — С. 79—83.
- 10. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. Фотолиз систем «азид свинца теллурид кадмия» // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307. № 4. С. 85—88.
- Гаврищенко Ю.В. Фотолиз азидов тяжелых металлов и оптическая сенсибилизация этого процесса органическими красителями. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. –Томск, 1969. – 20 с.
- Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Захаров Ю.А., Расматова С.В. Закономерности формирования твердофазного продукта фотолиза гетеросистем азид свинца — металл // Материаловедение. — 2002. — № 9. — С. 27—33.

- Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. Исследование кинетических закономерностей образования продуктов в процессе фотолиза азида свинца // Известия Томского политехнического университета. 2005. Т. 308. № 1. С. 93–97.
- А.с. 1325332 СССР. МКИ G01N 21/55. Устройство для измерения спектров отражения в вакууме / А.И. Турова, Г.П. Адушев, Э.П. Суровой и др. Заявлено 10.11.1985; Опубл. 24.07.1987, Бюл. № 27. 5 с.: ил.
- Суровой Э.П., Сирик С.М., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. Фотолиз гетеросистем азид серебра оксид меди (I) // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2002. Т. 47. № 5. С. 19–27.
- 16. Захаров Ю.А., Савельев Г.Г., Шечков Г.Т. Влияние добавок  $Cu^{2+}$  и  $Ag^+$  на термическое разложение, электропроводность и фотопроводимость азида свинца // Известия вузов. Химия и хим. технология. − 1967. − № 11. − С. 1191−1194.
- Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. – М.: Наука, 1972. – 399 с.

VΠΚ 5<u>4</u>2 883